

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-345860  
 (43)Date of publication of application : 27.12.1993

(51)Int.Cl. C08L101/00  
 C08K 3/04  
 H01B 1/24  
 H01C 7/02

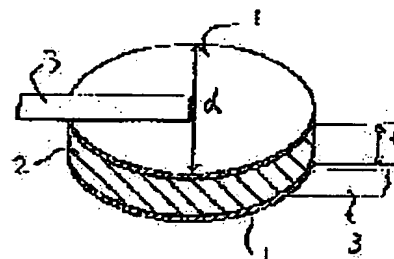
(21)Application number : 03-100289 (71)Applicant : FUJIKURA LTD  
 (22)Date of filing : 05.04.1991 (72)Inventor : YAMADA MAKOTO  
 ISSHIKI SETSUYA

(30)Priority  
 Priority number : 90 532712 Priority date : 06.04.1990 Priority country : US

**(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITION AND ELECTRICAL APPARATUS****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an electrically conductive polymer composition, having low resistance properties and high dielectric breakdown voltage and useful as electrical apparatuses, etc., by treating a specific polymeric component and specified carbon black under specific conditions and then cross-linking the resultant dispersion.

**CONSTITUTION:** The composition 2 is obtained by dispersing (B) 40-150 pts.wt. carbon black having  $\geq 60\mu\text{m}$  average particle diameter (D) and  $\geq 80\text{cc}/100\text{g}$  dibutyl phthalate absorption in (A) 100 pts.wt. polymeric component such as PE having  $\geq 10\%$  degree of crystallization while the polymeric component is melted, melt molding the resultant dispersion and cross-linking the prepared composition. The ratio (S/D) of the specific surface area (S) to the (D) of the carbon black is at most about 10. Furthermore, the objective electrical apparatus is obtained from this composition and one or more electrodes kept in an electrical contact state.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 25.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3073254

[Date of registration] 02.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**This Page Blank (uspto)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-345860

(43)公開日 平成5年(1993)12月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	K A B	7242-4 J		
C 0 8 K 3/04		7242-4 J		
H 0 1 B 1/24	B	7244-5 G		
H 0 1 C 7/02				

審査請求 未請求 請求項の数20(全 18 頁)

(21)出願番号 特願平3-100289

(22)出願日 平成3年(1991)4月5日

(31)優先権主張番号 5 3 2 7 1 2

(32)優先日 1990年4月6日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 山田 誠

東京都江東区木場6丁目15番 藤倉電線株式会社社宅A棟304号

(72)発明者 一色 節也

千葉県船橋市松ヶ丘4丁目47番1号

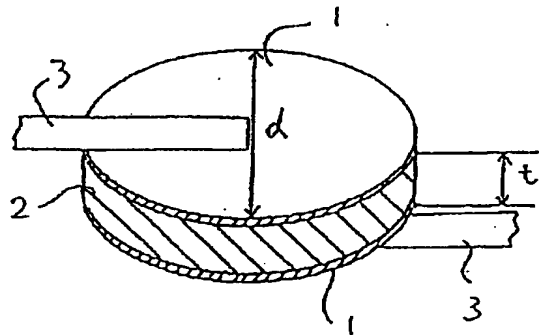
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外3名)

(54)【発明の名称】 導電性高分子組成物および電気装置

(57)【要約】 (修正有)

【構成】結晶性高分子と、これに分散された、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとからなる。

【効果】薄板電極間1に設けられた、この正の温度係数を有する導電性高分子組成物2の薄層を含有する回路保護装置は、非常に低い抵抗の組み合わせにおいて、高い破壊電圧を与えるものであり、高電流/高電圧バッテリー電力装置を保護するのに有用なものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 結晶性高分子と、(b) これに分散された、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとからなる、正の温度係数を有する導電性高分子組成物。

【請求項2】 前記結晶性高分子が、約10パーセントから98パーセントの結晶化度を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の導電性高分子組成物。

【請求項3】 前記カーボンブラックが、約60ミリミクロンから400ミリミクロンの平均粒子径を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の導電性高分子組成物。

【請求項4】 100重量部の前記結晶性高分子と、約40重量部から150重量部の前記カーボンブラックとからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の導電性高分子組成物。

【請求項5】 前記カーボンブラックの前記結晶性高分子に対する容量比率が、0.15から0.65であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の導電性高分子組成物。

【請求項6】 単位が $\text{m}^2/\text{g}$ である、前記カーボンブラックの比表面積 $S$ と、前記カーボンブラックの平均粒子径 $D$ において、 $S/D$ がせいぜい約10であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の導電性高分子組成物。

【請求項7】 せいぜい約180℃の切り替え温度 $T_s$ を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の導電性高分子組成物。

【請求項8】 (1) (a) 少なくとも10パーセントの結晶化度を有する高分子成分と、(b) 少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径、 $D$ 、を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとを用意する過程と、(2) 前記高分子成分が溶融している間に、これに前記カーボンブラックを分散させることにより、前記カーボンブラックが前記高分子成分に分散された組成物を調整する過程と、(3) 前記組成物を溶融形成する過程と、(4) 前記溶融形成した組成物を架橋する過程とからなる、導電性高分子組成物の製造方法。

【請求項9】 (1) (a) 少なくとも10パーセントの結晶化度を有する高分子成分と、(b) これに分散される、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径、 $D$ 、を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとを用意する過程と、(2) 前記高分子成分が溶融している間に、前記カーボンブラックを分散させることにより、前記カーボンブラックが前記高分子成分に分散された組成物を調整する過程と、(3) 前記組成物を溶融形成する過程と、(4) 前記溶融形成した組成物を熱処理する過程と

からなる、導電性高分子組成物の製造方法。

【請求項10】 (a) 結晶性高分子と、(b) これに分散された、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとからなる、正の温度係数を有する導電性高分子組成物と電気的接触状態にある、少なくとも1つの電極からなる電気装置。

【請求項11】 前記導電性高分子組成物と直接接触する、少なくとも2つの電極からなり、通路長さが $t$ で相当径が $d$ であるとき、 $d/t$ が少なくとも約2である領域まで、前記電極間の電流が前記導電性高分子組成物に流れるように、前記導電性高分子組成物と前記電極とが配されていることを特徴とする特許請求の範囲第10項に記載の電気装置。

【請求項12】 前記 $d/t$ が、少なくとも約2であることを特徴とする特許請求の範囲第11項に記載の電気装置。

【請求項13】 (a) 結晶性高分子と、これに分散された、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとからなる、正の温度係数を有する導電性高分子組成物を、溶融押出して薄板エレメントとする過程と、(b) 前記薄板エレメントの1面に、金属フォイルを接着する過程と、(c) 前記薄板エレメントのもう片方の1面に、第2金属フォイルを接着する過程と、(d) 前記過程(c)で形成された金属フォイルと第2金属フォイルとを形成した薄板エレメントを、加熱および加圧する過程と、(e) 前記過程(d)で形成された加熱および加圧された金属フォイル付き薄板エレメントを、完全に冷却されるまで、前記2つの金属フォイルが、完全に導電性高分子組成物に接着されるよう、十分な圧力を加えつつ、冷却する過程と、(f) 前記過程(e)で形成された冷却された金属フォイル付き薄板エレメントを、約3mmから80mmの相当径で、25℃における抵抗がせいぜい約1000ミリオームであるような、多数の電気装置に切り分ける過程とからなる、電気装置の製造方法。

【請求項14】 前記冷却過程(e)と切断過程(f)との間において、前記導電性高分子組成物が、照射により架橋されることを特徴とする特許請求の範囲第13項に記載の電気装置の製造方法。

【請求項15】 前記加熱、加圧過程(d)において、前記エレメントが、前記導電性高分子組成物の融点と300℃との間の温度で、少なくとも約1kg/cm<sup>2</sup>の圧力下、少なくとも約1分間、加熱されることを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の電気装置の製造方法。

【請求項16】 (a) 結晶性高分子と、これに分散された、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレ

ート吸収を有するカーボンブラックとからなる、正の温度係数を有する導電性高分子組成物を、溶融押出する過程と、(b)前記溶融した導電性高分子組成物を、少なくとも1つの金属電極に直接接触させる過程と、(c)前記金属電極が導電性高分子組成物と接触しているとき、前記導電性高分子組成物の融点よりも高い温度に保持されている過程とからなる、電気装置の製造方法。

【請求項17】 (a)電力源と、(b)電気的負荷と、(c)25℃においてせいぜい約1000ミリオームである抵抗を有し、結晶性高分子と、これに分散された、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとからなる、正の温度係数を有する導電性高分子組成物を、少なくとも2つの電極に電気的に接触させ、前記電極が前記導電性高分子組成物に電流が流れるようにする前記回路に接続している、回路保護装置とからなる、電気回路。

【請求項18】 (a)電力源と、(b)電気的負荷と、(c)25℃においてせいぜい約1000ミリオームである抵抗を有し、結晶性高分子と、これに分散された、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとからなる、正の温度係数を有する導電性高分子組成物を、少なくとも2つの電極に電気的に接触させ、前記電極が前記導電性高分子組成物に電流が流れるようにする前記回路に接続しており、前記装置が前記電気的負荷の温度に反応するような、回路保護装置とからなる、電気回路。

【請求項19】  $R_L$ が、前記回路保護装置と直列につながっていて、障害状態でないときの、回路におけるの残りの抵抗である場合、障害状態にない前記回路保護装置の抵抗が、 $0.1 \times R_L$ よりも小さいことを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の電気回路。

【請求項20】 バッテリーの少なくとも1つの副電池と、回路保護装置とからなり、この回路保護装置が前記バッテリーがチャージされているとき、前記バッテリーの電池もしくは前記副電池と、直列に繋がりが、前記回路保護装置が、正の温度係数を有する導電性高分子エレメントと少なくとも2つの電極とからなり、これらが、前記バッテリーが再度チャージされるとき、電流が前記導電性高分子エレメントにながれるように、電気的に接触されており、前記導電性高分子エレメントが、結晶性高分子と、これに分散された、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのジブチルフタレート吸収を有するカーボンブラックとからなり、前記電極が前記導電性高分子エレメントに電流が流れるように前記回路に接続されており、前記保護装置が、-40℃と前記導電性高分子エレメントの切り替え温度との間の温度において、せいぜい約1000ミリオームである抵抗を有し、前記チャージ電流が8

ボルトから60ボルトの範囲の電圧において、供されるものである、バッテリー保護回路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正の温度係数を有する高分子組成物、および前記組成物を含有する、高破壊電圧を有する電気装置に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】正の温度係数(以後、正の温度係数を"PTC"と称す)を有する導電性高分子組成物、およびこれらの組成物を含有する電気装置は、たとえば、米国特許第2952761号;第2978665号;第3243753号;第3351882号;第3571777号;第3697450号;第3757086号;第3760495号;第3793716号;第3823217号;第3858144号;第3861029号;第3950604号;第4017715号;第4072848号;第4085286号;第4117312号;第4124747号;第4177376号;第4177446号;第4188276号;第4237441号;第4238812号;第4242573号;第4246468号;第4250400号;第4252692号;第4255698号;第4271350号;第4272471号;第4304987号;第4309596号;第4309597号;第4314230号;第4314231号;第4315237号;第4317027号;第4318881号;第4318220号;第4327351号;第4329726号;第4330704号;第4334148号;第4334351号;第4352083号;第4361799号;第4388607号;第4398084号;第4400614号;第4413301号;第4425397号;第4426339号;第4426633号;第4427877号;第4435639号;第4429216号;第4442139号;第4459473号;第4481498号;第4476450号;第4502929号;第4514620号;第4517449号;第4534889号;第4545926号;第4591700号;第4724417号;第4743321号;第4764664号;第4845838号;第4857880号;独国特許第1634999号;独国特許第2746602号;独国特許第2821799号;欧州特許出願第38718号;欧州特許出願第38713号;欧州特許出願第38714号;英国特許出願第2076106号;欧州特許出願第63440号;欧州特許出願第74281号;欧州特許出願第92406号;欧州特許出願第119807号;欧州特許出願第84304502.2号;欧州特許出願第84305587.7号;欧州特許出願第84307984.9号;英国特許第1470502号;英国特許第1470503号;ジャーナル

オブ アプライド ポリマ サイエンス (Klaso  
n and Kubat, J. Applied Po  
lymer Science) 19巻、831~845  
(1975); ポリマ エンジニアリング アンド サ  
イエンス (J. Meyer, Polymer Engi  
neering and Science) 13巻、  
6、462~468 (1973); ポリマ エンジニア  
リング アンド サイエンス (J. Meyer, Pol  
ymer Engineering and Scie  
nce) 14巻、10、706~716 (1974);  
ポリマ エンジニアリング アンド サイエンス (M.  
Narkis, Polymer Engineerin  
g and Science) 18巻、8、649~65  
3 (1978); ジャーナル オブアプライド ポリマ  
サイエンス (M. Narkis, J. Applie  
d Polymer Science) 25巻、1515  
~1518 (1980) が挙げられる。上記の各特許、  
特許出願、文献のなかで、特に、J. Meyer, M.  
Narkis、および米国特許第4237441号に  
は、種々の、従来のカーボンブラックを含有する導電性  
高分子組成物、およびそのPTC特性が開示されてい  
る。

【0003】適量の導電性充填材を分散させることに  
よ、結晶性高分子を含有する高分子が、導電性を有する  
ようになることは、公知のことである。ある導電性高分  
子は、PTC特性を示すものであり、本願で使用する  
、"PTC高分子" および"PTC特性を有する組成  
物" とは、 $R_{14}$ 値が少なくとも2.5で、 $R_{100}$ 値が少な  
くとも10であり、好ましくは、 $R_{30}$ 値が少なくとも6  
であるものである。ここで、 $R_{14}$ とは、温度幅14℃の  
範囲における、最後と最初の抵抗率の比率であり、 $R_{100}$   
とは、温度幅100℃の範囲における、最後と最初の  
抵抗率の比率であり、また、 $R_{30}$ とは、温度幅30℃  
の範囲における、最後と最初の抵抗率の比率を示すもの  
である。PTCエレメントの抵抗 (すなわち、PTC組  
成物からなるエレメント) を温度に対して、プロットす  
ると、組成物が、少なくとも10の $R_{100}$ を有する温度  
範囲のある部分においては、勾配が著しく変化するもの  
である。この"切り替え温度" (以後、これを略して $T_s$   
と称する) とは、勾配が著しく変化する両サイドにお  
いては、実質的に直線部分が存在するものであるが、そ  
れら直線の延長上の交点をいうものである。また、"ピー  
ク抵抗率" とは、ここでは、組成物が $T_s$ 以上を示す  
組成物の最大抵抗率を示すものであり、"ピーク温度"  
とは、組成物がピーク抵抗率を有するときの温度を示す  
ものである。この関係は、第6図に示されるが、ここ  
で、Aは25℃における抵抗率を示し、またBは曲線の  
平均勾配を示しており、Cは最大抵抗率を示すものであ  
る。

【0004】導電性高分子組成物のPTC特性が、混合

もしくは分散されたカーボンブラックと、高分子の物理  
的および化学的特性とに依存するものであることは、良  
く知られているものである。近年、莫大な電力を消費す  
る電気装置において、高破壊電圧を有する回路保護装置  
に対する需要が、増加してきている。多くの場合には、  
回路保護装置は、回路が障害状態にある場合、すなわ  
ち、回路保護装置が高抵抗状態に達して絶縁した場合、  
高電力供給電圧を取り消すものである。また、前記組成  
物は、絶縁温度において絶縁体となるべきものであり、  
導電性高分子組成物は、PTC特性を示すものであるこ  
とがわかる。

【0005】回路保護装置は、通常の状態においては、  
比較的低い抵抗を有しているが、障害状態においては、  
それは高抵抗に変わるものであり、たとえば、PTC高  
分子が切り替え温度以上に達した場合には絶縁し、その  
装置における電流を減少させ、これにより、回路を保護  
するものである。多量の電力を供給するバッテリーにより  
出力される、近年の電気もしくは電子装置は、比較的低  
い抵抗を有しており、時には、非常に低い抵抗を有する  
ものである。特に、非常に低い抵抗を有する装置の使用  
は、電気的および電子的技術の向上により、増加してき  
ており、それゆえに、非常に低い抵抗を有し、高い電力  
供給電圧を取り除くことが可能な保護回路装置、たとえ  
ば、せいぜい約500ミリオームの抵抗を有する保護回  
路装置に対する需要が、顕著に増加している。

【0006】回路保護装置は、通常、操作条件において  
は非常に低い抵抗が必要とされるものであるが、これに  
は、回路保護装置の電極とその電極に接触するPTC高  
分子との接触抵抗が減少することが必要となり、また、  
電極間におけるPTC高分子層が、可能なかぎり薄く形  
成されることが必要となるものである。しかしながら、  
低い抵抗を有する、非常に薄く形成された通常のPTC  
高分子エレメントは、比較的低い電力供給電圧において  
のみ、使用可能である。なぜならば、一般に、装置の破  
壊電圧が、高分子層の厚み、もしくは、高分子材料の抵  
抗率 (以後、これを"装置の抵抗" と称する) が減少す  
るにつれて、減少するからである。ここで定義したよう  
に、"破壊電圧" とは、60V/minの定常速度にお  
いて増加する、最大電力供給電圧であり、PTC高分子  
組成物の絶縁破壊を引き起こすことなしに、PTC高分  
子エレメントにかかるものである。

【0007】比較的高い電力供給電圧が、モーターのよ  
うな装置を駆動させるには必要であるので、高破壊電圧  
が、時には、必要となることがある。しかしながら、低  
い抵抗率導電性高分子組成物を含有する通常の回路保護  
装置では、より多くの電流が流れる可能性があるが、こ  
れらの装置においては、高電圧を自発的に取り下げること  
ができないものである。

【0008】2段階照射架橋、および、この2つの架橋  
ステップ間における加熱に関しては、米国特許第485

7880号および第4724417号に記載されており、これらは、頻繁もしくは長期の絶縁および高電圧の後にも、PTC特性をしめすものである。しかしながら、これには、少なくとも上記のような3過程が必要であり、複雑かつ高価となるものである。

【0009】種々のタイプのカーボンブラックを有する、通常のPTC導電性高分子組成物は、顕著な高破壊電圧を有するものではない。しかしながら、我々は、あるカーボンブラックからなる組成物が、非常に低い抵抗及び優れたPTC特性を有しているにもかかわらず、顕著な高破壊電圧を有することを見いだしたのである。

【0010】本発明の一つの目的は、低容量抵抗率および高破壊電圧を同時に有するPTC高分子組成物を提供することである。

【0011】本発明のさらなる目的は、高破壊電圧を有する回路保護装置を提供することである。

【0012】本発明の他の目的は、低抵抗および高破壊電圧を有する回路保護装置を提供することである。

【0013】本発明のさらなる他の目的は、小さなサイズの場合でも、比較的高い電流を流すことができ、PTC材料のエレメントからなる、改良回路保護装置を提供することである。

【0014】本発明のさらなる他の目的は、低抵抗および高破壊電圧を有するPTC高分子組成物を製造する方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段および作用】本発明の目的は、新規な導電性高分子組成物と、これに分散された、大きな平均粒子径を有し、高いDBP（ジブチルフタレート）吸収を有するカーボンブラックとを用いることにより、達成されるものである。より詳細には、本発明によれば、(a) 結晶性高分子と、(b) これに分散される、少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径を有し、少なくとも約80cc/100gのDBP吸収を有するカーボンブラックとからなる、正の温度係数を有する導電性高分子組成物を提供することにより、課題を解決するための手段とするものである。

【0016】また、より詳細には、本発明によれば、

(1) (a) 結晶化度を有する高分子成分と、(b) 少なくとも約60ミリミクロンの平均粒子径、D、を有し、少なくとも約80cc/100gのDBP吸収を有するカーボンブラックとを用意する過程と、(2) 前記高分子成分が溶融している間に、前記カーボンブラックを分散させることにより、前記カーボンブラックが前記高分子成分に分散された組成物を調整する過程と、

(3) 前記組成物を溶融形成する過程と、(4) 前記溶融形成されたシートを架橋する過程からなる、導電性高分子組成物の製造方法を提供することにより、課題を解決するための手段とした。

【0017】このほか、本発明によれば、上記の導電性

高分子組成物と、PTCエレメントに電流が流れるように電力源に接続することが可能な少なくとも2つの電極からなる電気装置を提供することにより、課題を解決するための手段とした。

【0018】

【実施例】

I. 組成物

【0019】A. カーボンブラック

【0020】本発明の組成物において、大粒子径および高ジブチルフタレート吸収を有する特別のカーボンブラックは、結晶性高分子の広範囲にわたり分散されるものである。本発明に使用されるカーボンブラックは、少なくとも約60ミリミクロン、好ましくは、少なくとも約70ミクロン、最も好ましくは、少なくとも約80ミクロンの、平均粒子径を有するものである。最大平均粒子径は、せいぜい約500ミクロン、好ましくは、せいぜい約400ミクロン、より好ましくは、せいぜい約350ミクロンである。最も好ましい平均粒子径は、約80から110ミクロンである。カーボンブラックの平均粒子径Dは、キノシタによるカーボン：エレクトロケミカル アンド フィジオケミカル プロパティーズ (Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties (Wiley Interscience 1987)) 45~48ページに記載されているような、従来の電子顕微鏡法により、測定されるものである。

【0021】本発明の組成物において使用されるカーボンブラックの第2の重要な特性は、DBP吸収である。カーボンブラックのDBP吸収は、少なくとも約80cc/100g、好ましくは、少なくとも約90cc/100g、最も好ましくは、少なくとも約100cc/100gである。最大DBP吸収は、約400cc/100gであり、より好ましくは、約200cc/100gである。また、好ましくは、カーボンブラックのDBP吸収範囲は、約100~140cc/100g、最も好ましくは、約110~140cc/100gである。なお、DBP吸収は、ASTM D-2414-79の方法により、測定されるものである。

【0022】約60ミリミクロンより大きい平均粒子径を有する、従来のカーボンブラックは、通常、サーマルブラックのように低品位カーボンブラックとして分類され、高い電気抵抗を有するものである。したがって、高分子とこれら低品位カーボンブラックとから成る導電性高分子組成物は、一般に、良導電率を有さないものである。DBP吸収は、アグリゲートの平均的な大きさ、すなわち炭素-炭素鎖の大きさによって定められる、カーボンブラックの、既知の構造に関するものであり、約60ミリミクロンより大きい平均粒子径を有する、低品位カーボンブラックは、一般に、約65cc/100gより低いDBP吸収を有するものである。本発明に使用さ

9

れる大粒子径カーボンブラックにおける、最低DBP吸  
収値、80cc/100gは、50ミリミクロンの平均  
粒子径を有する従来のカーボンブラックにおける値と、  
同様である。

【0023】表1は、市販されており、入手可能なME  
010およびME011（トーカイカーボン コーポレ  
ーション リミテッド、郵便番号107、東京都港区北  
青山1-2-3）を含有する、本発明のカーボンブラッ  
クを含む、種々のタイプのカーボンブラックの物理特性  
を示すものである。ME010およびME011は、非  
常に大きな平均粒子径、90ミリミクロンを有し、ま  
た、サーマルブラック（ASTM N907）もしくは  
セミーレインフォーシング ファーナス（SRF）ブ  
ラック（ASTM N762-787）と、ほぼ同等  
な、21~23m<sup>2</sup>/gの表面積を有するものである。  
しかしながら、このME010およびME011は、1  
16および135のDBP吸収を有するものであり、こ\*

表1

カーボンブラック	粒子サイズ (mμ)	表面積 <sup>1)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	DBP吸収 <sup>2)</sup> (cc/100g)
ケトジェンブラック EC (Ketjenblack EC)	30	800	360
バルカン XC-72 (Vulcan XC-72)	30	254	178
デンカアセチレンブラック (DENKA acetylene black)	40	61	125
バルカン 9 (ISAF) (Vulcan 9)	19	140	114
ダイアブラックH (HAF) (DIA black H)	30	86	120
ステアリングSO (FEF) (Sterling SO)	41	42	122
リーガル SRF-S (SRF) (Regal SRF-S)	60	30	64
アサヒサーマル (FT) (ASAHI Thermal)	80	24	28
セバカーブMT (MT) (Sevacarb MT)	350	7	41
ME 010	90	21	116
ME 011	90	23	135

1) ASTM D 3037

2) ASTM D 2414

表1 (続き)

カーボンブラック	ヨウ素吸収 (mg/g)	揮発性 (%)	pH
ケトジェンブラック EC	800	0.5	9.0

10

\*のDBP吸収は、サーマルもしくはファーナス ブラッ  
クにおける値よりも高く、また、サーマルもしくはファ  
ーナス ブラックよりも高導電炭素である、HAF、S  
AF、もしくはアセチレンブラックにおける値と、ほぼ  
同等なものである。ラバーグレードカーボンブラック  
は、電子顕微鏡測定により測定されたカーボンブラック  
の平均粒子サイズに基づいて、ASTM D1765-  
88bによる標準ASTMにより、グレード分類されて  
いる。ASTM D1765-88bは、カーボンブラ  
ックの標準グレードの典型的な物理特性をしめすもので  
ある。しかしながら、ME010およびME011は、  
非常に大きな粒子サイズを有するにもかかわらず、高D  
BP吸収を有するものなので、カーボンブラックの標準  
グレードとは異なるものである。

(以下余白)

【0024】



11		12	
(Ketjenblack EC)			
バルカン XC-72		1.5	5.0
(Vulcan XC-72)			
デンカアセチレンブラック	105	0.2	
(DENKA acetylene black)			
バルカン 9 (ISAF)		1.5	7.0
(Vulcan 9)			
ダイアブラックH (HAF)	81	1.0	7.5
(DIA black H)			
ステアリングSO (FEF)		1.0	7.5
(Sterling SO)			
リーガル SRF-S (SRF)		1.0	9.0
(Regal SRF-S)			
アサヒサーマル (FT)	27	1.0	
(ASAHI Thermal)			
セバカーブMT (MT)		0.5	9.5
(Sevacarb MT)			
ME 010	18	0.5	6.0
ME 011	20	0.5	6.0

【0025】上記表面積値Sは、既知の窒素吸収法により測定されるものであり、DおよびSの測定方法の詳細に関しては、エンサイクロペディア オブ インダストリアル ケミカル アナリシス、8刊、179ページに記載の“カーボンブラック分析” (“Analysis of Carbon Black” by Schubert, Fordand Lyon, Vol. 8, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis 179, (John Wiley and Son, New York 1969)) を参照されたい。

#### 【0026】B. 高分子

【0027】高分子組成物は、1以上の結晶性高分子を含有することが可能であり、または、非晶性高分子を、たとえば約75重量%まで含有することも可能なものである。結晶性高分子は、好ましくは、少なくとも約10%の結晶化度、特に、少なくとも約20%の結晶化度を有し、最大で約98%の結晶化度を有するものである。この高分子の結晶化度は、好ましくは、約20から40%であるが、好ましい結晶化度は、組成物に含有されるカーボンブラックの量に依存するものである。結晶化度は、X線結晶測定により測定することができ、本発明の代表的な高分子の結晶化度は、エンサイクロペディア オブ ポリマサイエンス テクノロジー、449～528ページ (Encyclopedia of Polymer Science Technology, 449～528 (John Wiley & Son, New York 1972)) に記載されている。

【0028】適当な高分子は、ポリオレフィン、特に1以上のアルファオレフィン、たとえばポリエチレン、ポ

リプロピレン、および、エチレン/ポリプロピレンの共重合体類；1以上のアルファオレフィン、たとえば、エチレンと1以上の極性共重合用単体、たとえば、ビニルアセテート、アクリル酸、エチルアクリル酸（これらの塩）、エチルアクリレート、およびメチルアクリレート；ポリアリレン類、たとえば、ポリアリレン エーテル ケトンおよびスルホンおよびポリフェニレンスルフィド；ポリラクトンを含むポリエステル類、たとえば、ポリブチレン テレフタレート、ポリエチレン テレフタレートおよびポリカプロラクトン；ポリアミド；ポリカルボネート；およびフルオロカーボンポリマ、たとえば、フッ素を、少なくとも10重量%、好ましくは、少なくとも20重量%含有するポリマ、たとえば、ポリビニリデン フルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化されたエチレン/プロピレン共重合体、エチレンとフッ素含有の共重合用単体との共重合体、たとえば、テトラフルオロエチレン、および任意に第3共重合体；およびこれらのポリオレフィンもしくは少量のマレイン酸、エポキシもしくはイソシアネート基で変性したポリオレフィン重合体を含むものである。

【0029】好ましい高分子としては、ポリエチレン、好ましくは高密度ポリエチレン、およびエチレンと極性共重合体の共重合体、より好ましくは、ビニルアセテートもしくはアクリル酸が挙げられる。共重合体は、マレイン酸もしくはエポキシ基で変性されてもよいものである。これらの高分子は、単独で、もしくは組み合わせて使用することも可能である。好ましい高分子としては、高密度ポリエチレンのようなエチレンを、約80から100重量%含有するものであり、また、共重合用単体

13

を、0から25重量%含有するものである。

【0030】以下、より詳細に例を挙げて説明するが、本発明の高分子組成物は、最低の結晶化度を満たしていればこれらに限られるものではなく、高分子は、正の温度係数を有する組成物（以下、これを、“PTC組成物”と称する）に必要な物理的もしくは電気的特性を有していれば、自由に広範囲のなかから選択されることが可能である。

【0031】たとえば、好ましいエチレンポリマは、高密度ポリエチレン（MFR（メルトフローレシオ）0.3～50）；低密度ポリエチレン（MFR 0.3～50）；エチレンと、ビニルアセテートを含有する極性共重合体（ビニルアセテート含有量 2～46%、融点 108～67℃）、アクリル酸（アクリル酸含有量 7～20%）、エチルアセテート（エチルアセテート含有量 9～35%、融点 91～65℃）、メタクリル酸（結晶化度 25%、メタクリル酸含有量 9～12%、融点 80～100℃）およびメチルメタクリレート（メチルメタクリレート含有量 10～40%）を含有する極性重合体；および、エチレン、ビニルアセテートと少量のグリシジルメタクリレートのターポリマ（結晶化度 40～50%、ビニルアセテート含有量 8～10%、グリシジルメタクリレート含有量 1～5%、融点 90～100℃）を含有するものである。変性共重合体も、使用することが可能であり、たとえば、少量のマレイン酸で変性したビニルアセテートとエチレンとの共重合体（融点 80～90℃）を使用することが可能である。

【0032】絶縁温度を制限する必要がある場合には、高密度ポリエチレンを使用することが好ましく、たとえば、ハイゼック2200J（Hizex 2200J）

（三井石油化学工業株式会社製）が使用される。絶縁温度を、100℃より低く制限する必要がある場合には、エチレンおよびメタクリル酸およびメタクリル酸金属塩からなる共重合体、たとえば、ハイミラン1650

（Hi-Milan 1650）（デュボンミツイポリケミカルコーポレーション製）のようなイオノマー、もしくは、ボンドファスト7B（Bondfast 7B）（住友化学株式会社製）のような、エチレンおよびビニルアセテートおよびグリシジルメタクリレートからなるターポリマーが、好ましく使用される。これらの共重合体を含有する装置は、典型的には、70～75℃の絶縁温度を有するものである。

【0033】高分子は、PTC組成物の所望の特性に依存して選択されるものである。重要な特性のひとつとしては、導電性高分子組成物からなる絶縁された保護回路装置の、最高温度である。たとえば、その温度が高い場合には、フルオロポリマが適当であるが、その温度が100℃以下の場合には、ポリオレフィンの共重合体が適当である。もうひとつの重要な必要条件は、電気抵抗で

14

ある。一般に、回路保護装置においては、低抵抗であることが望ましく、これは、定常状態において、好ましくは電力損失を可能な限り少なくするためである。この装置の抵抗は、導電性高分子組成物の電気抵抗率、および、電極および組成物間の接触抵抗により決定されるものである。また、電気抵抗率は、組成物、たとえば高分子、カーボンブラックおよびその含有物により、定まるものである。また、接触抵抗は、電極および組成物間の結合により決定されるものである。ポリオレフィンの共重合体、たとえば、エチレンおよび1以上のカルボキシルもしくはエステル含有モノマの共重合体、もしくは、エポキシもしくはイソシアネート基のような官能基により変性されたオレフィン共重合体が好ましい。

【0034】C. 組成物

【0035】組成物におけるカーボンブラックの量は、-40℃とTs間の温度、このましくは20℃で、せいぜい約100Ω-cm、好ましくはせいぜい約50Ω-cm、特に好ましくはせいぜい約20Ω-cm、最も好ましくはせいぜい約10Ω-cmの、抵抗率を有するものである。所望ならば、抵抗率を極端に減少させてもよく、たとえば、約7Ω-cmより小さく、好ましくは約5Ω-cmより小さく、特に好ましくは約3Ω-cmより小さく、最も好ましくは約1Ω-cmより小さくすることも可能である。このような抵抗率を有し所望の正の温度係数を有するのに必要なカーボンブラックの量は、高分子組成物、カーボンブラック、およびその他の充填材、および、組成物を製造、形成するのに使用される方法に、依存するものである。

【0036】高分子に対する、組成物における、カーボンブラックおよびその他の特別な充填材の重量比は、その組成物の電気的特性に重要な影響をあたえるものである。高分子の結晶化度は、当業者には明かなように、カーボンブラックの含有量に加えて、重要な因子である。組成物におけるカーボンブラックの含有量は、典型的には、共重合体を含有する組成物に対して、約50～150PHR（樹脂100重量部あたりの重量部）である。カーボンブラックの含有量は、典型的には、ポリエチレンなどの高分子に対して、約40～120PHRである。出願人らは、本発明によるPTC組成物を製造するのに効果的である、以下のような組成物を見いだした。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。すなわち、高密度ポリエチレンに対しての、カーボンブラックの範囲は、好ましくは約50～110PHRであり、約65～85PHRがより好ましい。また、エチレン、ビニルアセテートおよびグリシジルメタクリレートのターポリマに対しての、カーボンブラックの量は、好ましくは約60～120PHRであり、約70～100PHRがより好ましい。さらに、エチレンおよびメタクリル酸およびそのメタクリル酸金属塩からなるイオノマー共重合体に対しての、カーボンブラックの量は、約60

～120 PHRであり、好ましくは約70～100 PHRである。少量のカーボンブラックを有する組成物は、より高い絶縁耐力および比較的低い導電性、たとえば、100 V/mmより高い絶縁耐力、および、100 Ω-cmより低い導電性を示すものである。カーボンブラックを多量有する組成物は、より高い導電性および低い絶縁耐力、たとえば、10 Ω-cmより低い導電性、50 V/mmより高い絶縁耐力を示すものである。

【0037】カーボンブラックの高分子組成物に対する体積比は、前記の重量範囲に基づいた所望の高分子により計算されることが可能であり、好ましくは、0.15から0.65の範囲である。

【0038】高分子にカーボンブラックを分散させ、組成物を形成するのに用いられた方法、および特にこの方法で消費された電力は、組成物の電気的特性に、重要な影響を及ぼすものである。もし電力消費が莫大であると、組成物はTsより低い温度で、非常に高い抵抗率を示す傾向にある、及び／または、高温において時間が経過した折、満足する電気安定性が得られないという傾向にあるものである。一方、もし電力消費が少なすぎると、この組成物は、満足する正の温度係数を有することができないものである。本発明による新規な分散調整においては、米国特許第4237441号に記載された、カーボンブラックを結晶性高分子に分散させる方法が、適当である。充填成分を高分子組成物に分散するのに有用な方法はいくつかあるが、最も実用的な方法としては、固体高分子と充填成分の混合物を、剪断機に付すものであり（随意、外部加熱する）、これは、高分子を融解し、融解した高分子に充填剤を分散させるものである。この分散は、例えば、バンバリーミキサー（Banbury mixer）、ロールミル、もしくはシングルスクリュウもしくはツインスクリュー押出機において行なわれるものである。この分散されたものは、直接所望の最終形状に押し出ししてもよく、もしくは、ミキサーから適当な方法で取りだし、小片に剪断、次いで、たとえば押し出し形成、鋳型形成、もしくは焼結などにより、熔融形成してもよい。

【0039】典型的には、この組成物は、棒状に、押し出し形成され、水中で冷却されて、造粒されるものである。このペレットは、組成物の融点以上の温度において押し出され、フィルムを形成するものである。このフィルムは、2枚の薄い金属ホイルに挟まれ、組成物の融点以上の温度において圧縮されて、ラミネートシートが形成されるものである。接触抵抗を減少させるため、および安定した導電性を得るために、組成物の融点以上の温度における加熱処理もしくは加熱圧縮は、架橋する前に行なわれるべきものである。この焼きなましステップにおける温度は、典型的には、融点から約300℃までの範囲であり、より好ましくは、融点より約30℃上の温度から280℃までであり、最も好ましくは、融点よ

り約50℃上の温度である。材料は、好ましくはこの温度において、少なくとも約1 kg/cm<sup>2</sup>、より好ましくは約30 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下、少なくとも約5分間、より好ましくは約10分間、最も好ましくは約60分間、焼きなまされ、その後、同圧力下、室温まで冷却されるものである。

【0040】ラミネートシートは、好ましくは架橋され、例えば加速電子線による照射、化学架橋、もしくはシラン架橋により架橋され、架橋PTC高分子シートが形成されるものである。このラミネートシートは、四角形もしくはその他の形状の小片に切断され、金属導電物が、従来法により、たとえば熔着により、金属ホイルに接着され、電導物が形成されるものである。代表的には、この装置は、電気絶縁容器に収納されるものであり、この容器は、必要に応じて、熱伝導性であっても、また熱絶縁性であっても良い。好適には、この容器は、たとえば米国特許第4315237号に記載されているような、酸素防護壁を含有することも可能である。

【0041】架橋する前に行なわれる、上記焼きなまし処理に加えて、この電気装置に、架橋および仕上げ処理の後、さらなる熱処理を行なうことが有効である。ラミネート組成物は、その組成を維持した状態で、その組成物の抵抗率が100 Ω-cmとピーク抵抗率の間であるような温度において、少なくとも1分間、外部熱処理が施される。この熱処理が施された成分は、-40℃およびTs間の少なくともある温度において、抵抗率を有するものであり、これを熱処理を施す前の成分と、同温度にて比較すると、約0.5から2.0倍の抵抗率を有するものである。

【0042】また、積層導電性高分子組成物は、電気抵抗加熱、すなわちこの組成物にTsおよび(Ts+50)℃の温度において少なくとも1分間、電流を通し、-40℃およびTs間の少なくともある温度において、抵抗率を有する、熱処理の施された組成物から形成されるものである。これを、熱処理を施す前の組成物と、同温度にて比較すると、約0.5から2.0倍の抵抗率を有するものである。

【0043】カーボンブラックは、組成物が実質的に均一な電気特性を有するように、十分に分散されるべきものであり、このプロセスにおいて消費された電力がある程度増加すると、組成物は、より強烈なPTC効果を示すことになる。一方、このプロセスにおける消費電力が大きすぎると、高温において時間が経過した際、電氣的に不安定となり、及び／もしくは、Tsより低い温度において、組成物の抵抗率が高すぎるという結果を招くことになる。有効的には、組成物の調整および熔融形成において使用される全エネルギーは、この組成物の立方フィートあたり1から300 h p. h r. であるべきであり、好ましくは、1から50、特に好ましくは、1から25 h p. h r. f t<sup>-3</sup>である。

【0044】本発明によれば、0℃以上のT<sub>s</sub>温度においてPTC特性を示す、すなわち、-40℃およびT<sub>s</sub>間の少なくともある温度において、7Ω-cmより小さい抵抗率を有する、および、1000Ω-cmより大きいピーク抵抗率を有する、及び／もしくは、高温での時間経過において十分な電気安定性を示す、導電性高分子組成物を形成することが可能である。

【0045】本発明の組成物のピーク抵抗率は、好ましくは、少なくとも1000Ω-cm、より好ましくは少なくとも5000Ω-cm、特に好ましくは少なくとも10000Ω-cmである。本発明による典型的な組成物は、20℃で5Ω-cmの抵抗率を有し、1×10<sup>5</sup>Ω-cmのピーク抵抗率を有するものである。

【0046】D. 付加物

【0047】この組成物はまた、非導電性充填材を含有することが可能であり、アークサプレッション剤、酸化防止剤、および放射線架橋剤、酸化防止剤、および他の補助剤を含有するものである。

【0048】この組成物は好ましくは、分解、たとえば、熱酸分解に対して組成物を安定させる、酸化防止剤もしくは他の付加物からなり、その量は、高分子全体の重量の、0.005から10重量%である。従来の酸化防止剤、たとえば、4,4'-チオビス-6-ターシャリーブチル-3-メチルフェノール、もしくはテトラキス[メチレン-3(3',5'-ジ-ターシャリーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネイト]メタンは、好ましくは、0.05PHRから0.5PHRまでの量で用いられるものである。この付加物は、米国特許第3986981号(Lyons)に記載されている、チバガイギー(Ciba Geigy)社製の商標名"イルガノックス"(Irganox)のような、障害フェノールを含むものである。酸化防止剤は、高分子に依存して選択されるものであるが、この際に、重要なことは、一般的に酸化防止剤として有用なものは、高温にさらしたとき組成物の電氣的性質を不安定にするものであるということである。

【0049】従来の充填材を、本発明によるPTC組成物に添加することも可能であり、アルミナ水和物、水酸化マグネシウム、およびタルクを含有するものであり、その量は、約5から150PHRである。その組成物は、他の微粒子充填材を含有することも可能であり、たとえば、微粒子充填材とは、非導電性無機物もしくは有機物充填材、たとえば酸化亜鉛、三酸化アンチモンもしくはクレーである。この"充填材成分"とは、ここでは、組成物における全ての微粒子充填材を示すものである。所望の電氣的特性を有する組成物を得るために、

(S/D)×(カーボンブラックの量/高分子組成物の量) (1)の値を、せいぜい1.0、より好ましくは0.5より小さく、さらに好ましくは0.4より小さく、最も好ましくは0.1より小さくするのが良い。

【0050】組成物が、架橋されるものである場合には、その組成物はまた、熱により分解して架橋を開始する化合物、もしくは、その組成物が照射されると架橋を促進する化合物を含有することも可能である。従来の架橋方法は、いずれも使用することが可能である。電子線照射は、少なくとも約3Mrad、好ましくは、少なくとも約5Mrad、より好ましくは、少なくとも約10Mradの放射線量でおこなわれるものであり、米国特許第4845838号、第4857880号および第4907340号に記載された放射線架橋法を含むものである。化学架橋の場合には、PTC高分子組成物は、架橋剤、たとえばジクミルパーオキサイドを、約2重量%用いるものである。2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン、およびt-ブチルパーオキシベンゾエイトを含む他の過酸化化合物を使用することも可能である。トリアリールシアニレート、もしくはトリメチロールプロパントリメタクレートなどの付加物も、化学架橋促進剤として、使用することが可能である。従来のシラン架橋方法、たとえば米国特許第4277155号に記載されている方法を用いることも可能である。いずれの架橋方法を選択するとしても、架橋高分子のゲル量は、少なくとも約20%、好ましくは少なくとも約40%である。

【0051】II. 電気装置

【0052】本発明による電気装置は、たとえば、回路保護装置、熱検知装置、および熱電流制限装置を含むものである。0.1アンペア以上の定常電流が流れている回路に有用な、電気装置は、ショートや電圧サージなどの過剰な電流に対して、もしくは過剰な温度に対して、もしくはこれら両方に対しても、回路を保護することのできるものである。回路保護装置は、典型的には、装置を流れる電流が絶縁電流を越える場合、もしくは、回路保護装置の温度が絶縁温度を越える場合には、回路保護装置の抵抗を増加させることによって、機能するものである。

【0053】この回路保護装置は、低抵抗を有し、環境に対して安定した熱平衡状態である、通常の操作状態を有するものである。しかしながら、過電流タイプの障害状態が起きたときには、その装置は、熱が装置から失われる速さ以上の速さで、I<sup>2</sup>加熱を行なうことにより、熱を発生させるものである。これにより、装置の温度が、絶縁温度以上に上がるものであり、装置の抵抗は、装置が新規な高い温度において、安定した熱平衡状態に達するまで、即座に上昇するものである。回路電流を、十分に低いレベルまで下降させるためには、(a)"通常の操作条件における回路内の電流"の、(b)"装置が高温平衡状態にあるときの回路内の電流"に対する比率が、少なくとも2、好ましくは少なくとも10、さらに好ましくは少なくとも20であるものである。

【0054】本発明の装置の多くは、過剰な環境温度お

よび過剰な電流の双方に対して、回路を保護するために使用することが可能である。一方、最適性能としては、装置の熱的環境および装置の詳細は、予期される障害状態の観点から、選択されるべきである。環境温度の所望されない上昇に対してではなく、過剰な電流上昇に対して、装置が機能するような、いくつかの回路および環境が存在するものである。この装置は、特に、通常の操作条件において、0.1アンペアより大きな電流、たとえば、0.1から20アンペア、このましくは0.1から10アンペアの電流を有する回路に対して使用されるものであり、15アンペアまでの安定状態電流、もしくは20℃以上の温度に対して、安定状態電流を通すように設計されているものである。

【0055】装置を操作する方法は、部分的には、装置から熱を取り除くことのできる速度に依存するものである。この速度は、装置の熱伝導係数に依存するものであり、我々は、一般に、装置が熱伝導係数を有し、それが空气中で測定され、装置の全表面積で平均されて、2.5から5mW/℃-cm<sup>2</sup>熱伝導係数を有するものであることを見いだした。装置の最適熱設計は、保護されるべき障害状態に依存するものであり、多くの場合には、装置は、障害状態に対して、可能な限り即座に反応するべきものである。

【0056】本発明の回路保護装置は、一般的に、電極およびPTCエレメントを被覆する電気絶縁ジャケットからなるものである。このジャケットは、装置の熱的特性にも、影響するものであり、その厚さは、熱的特性により選択されるものである。好ましくは、この装置には、米国特許第4315237号に記載されているように、酸素絶縁層が設けられているものである。

#### 【0057】A. 抵抗

【0058】我々は、高分子と上記のカーボンブラック（カーボンブラックの量は、組成物に低抵抗を与えるのに適当な量、すなわち、せいぜい約20Ω-cmである）との混合物からなる導電性高分子組成物と接触する電極からなる電気装置が、非常に低い抵抗、たとえばせいぜい約500mΩ、および、予想できないような高絶縁耐力、たとえば約600V/mmを有することを見いだした。

【0059】回路の通常の操作条件における、装置の抵抗（ここでは、R<sub>dn</sub>とする）は、典型的には、1.0から5000mΩの範囲、好ましくは約5.0から1000mΩの範囲、最も好ましくは約10から500mΩの範囲のものである。なお、前記装置の抵抗R<sub>dn</sub>とは、PTCエレメントと接触する2つの金属電極からなる単純な装置の場合、PTCエレメントの抵抗によりあらかじめ決定されるものである。このような低い抵抗を有する装置を提供するためには、PTC高分子組成物が、典型的に、せいぜい約1000Ω-cm、好ましくはせいぜい約500Ω-cm、特に好ましくはせいぜい約100

Ω-cmの抵抗率を有するものである。

【0060】このような低い抵抗を有する装置を得るためには、PTC層が出来るかぎり薄層であるべきであり、たとえば、約100μから1mm、好ましくは100μから500μの薄層のものである。また、実質的に、より大きな厚み及び／もしくは相当径を使用することは可能であるが、この装置の相当径は、3から80mmの範囲、好ましくは5から50mmの範囲である。

【0061】装置の回路においては、R<sub>dn</sub>が、0.1×R<sub>L</sub>オームより小さく、好ましくは0.04×R<sub>L</sub>オームより小さく、特に好ましくは0.001×R<sub>L</sub>オームより小さいものである。ここで、R<sub>L</sub>は、装置に直列された回路の残りの抵抗である。R<sub>L</sub>は、好ましくは、回路操作の温度範囲において、実質的に定数、たとえばプラスマイナス25%より大きい変動はしないものである。R<sub>L</sub>は、一般的には抵抗負荷であるが、全体的にもしくは部分的に、容量性もしくは誘導性であっても良い。しかしながらR<sub>L</sub>が、実質的に回路操作の温度範囲を越える場合には、この装置はR<sub>L</sub>の過剰変動に対して回路を保護することができるものである。

【0062】上記のことから明らかなように、回路が通常状態で操作されている場合には、この装置の電力は、極めて低く、また、環境へ容易に消失するものである。一方、障害状態が発生した場合には、この装置の電力がまず増加し、その結果、環境に対して電力は消失できないが、高温安定平衡点が電力が消失可能なところに至るまで減少するものである。この装置の抵抗は、回路が“シャットオフ”となるに十分なほど高い、すなわち、回路の電流が適当に低いレベルまで減少するものである。この装置において消失した電力は、その抵抗（これはその温度に依存するものである）およびそれを通る電流に依存するので、この装置は、装置付近の過剰な温度、もしくは回路の過剰な電流（もしくはその双方）に対応して回路をシャットオフするものである。我々は、電流を実用に適するレベルにまで下げるために、切り替え比、即ち、正常状態における回路内の電流の、シャットオフした状態における回路内の電流に対する比が、少なくとも2、好ましくはそれ以上、例えば少なくとも10、好ましくは少なくとも20である必要があることを見いだした。

【0063】このような電気装置は、約1から50V、典型的には約1.25から40Vの、回路操作電圧を有するものである。操作電圧が約5V以上であると、この装置の破壊電圧が臨界因子となるが、この装置の最大操作電圧は、約30～35Vであることが好ましい。電流制限装置は、この回路に障害が生じたとき、この電圧に抵抗することが可能であるべきである。

【0064】本発明による典型的な回路保護装置を、第1図に示す。第1図において、2枚の金属フォイル1のシートは、直径d、厚さtからなるPTC材料2のシー

21

トを介在させたものであり、導線3が各フォイル電極層1に接続して、回路に適当な電極を供給するものである。第2回路保護装置を、第2図に示す。この第2回路保護装置においては、3つの電極1が2枚のPTC材料2のシートに結合するものである。

【0065】本発明は、ラミネートシートからなるPTC材料に限定されるものではなく、電極がワイヤ状や柱状でも良く、また、PTC材料が、米国特許第4724417号および米国特許第4857880号に記載されているような種々の形態をとっても良いものである。このような装置は電流制限装置として、もしくは温度検出装置として、もしくはこれらの組み合わせとして機能することが可能である。

【0066】B. 他の電気的特性

【0067】電気装置におけるPTCエレメントの破壊は、この電気装置が電流を制限できないときに発生するものであり、PTC組成物の切り替え温度以上の温度において、絶縁装置の抵抗が急速に低下するものである。破壊は一次的な現象である。本発明の電気装置におけるPTC層は、通常、操作温度では非常に低い抵抗を有するものであり、かつ一般的には非常に薄いものであるため、破壊電圧がこのような回路保護装置を含む回路の、操作電圧に密接に関連していることがわかる。この破壊電圧は、この回路の電圧が増加する率に依存しており、典型的には、短絡障害状態における回路の増加率が急激に変わるものである。この場合、この装置は理想的には、即座に電流を制限するものである。

【0068】低抵抗を有する装置は、一般的には高絶縁電流を有するものであり、装置エリアおよびPTCエレメントの厚さを変えることにより、所望の適用にふさわしい絶縁電流容量を供給するように、装置のデザインは容易に変えることができるものである。典型的には、本発明による装置としては、その装置を絶縁させることなく通過することのできる最大電流は、約15アンペアである。たとえば、2つの金属フォイル電極間のPTC層の大きさが、10mm×10mm×150μであるとき、その絶縁電流は、約3アンペアである。この装置がより大きなエリアを有するとき、もしくは、より薄いPTCエレメントを有するとき、絶縁電流はより高くなるものである。電気回路におけるこのような装置の操作電流は、典型的には絶縁電流の1/3もしくは1/2程度であり、電気設計基準にあわせて選択されるものである。

【0069】PTC組成物は好ましくは、高温安定平衡状態において、少なくとも約100V/mm、より好ましくは200V/mm、最も好ましくは少なくとも約400V/mmの絶縁耐力を有するものである。この絶縁耐力は、以下の式で表される。

【0070】

絶縁耐力 = (破壊電圧) / (PTC組成物の厚さ)

22

【0071】保護されるべき回路を流れ、この保護装置を通過する電流が、ある限界を越える時、たとえば、負荷において短絡が起きるとき、もしくは電圧サージが起きるとき、回路保護装置の温度は、装置の絶縁温度に達するまで上昇するものである。ここで、回路保護装置の抵抗は、電流が限界に至るまで、急速に増加するものである。装置から環境への熱損失が、この装置を流れる電流から生産された熱により、平衡に保たれるような平衡温度が、“絶縁温度”である。これと対比して、切り替え温度は、この装置の抵抗が変化しない最大温度であるが、抵抗が上昇し始める温度より高い温度である。絶縁温度、これはほぼ切り替え温度と同じであるが、この絶縁温度は、回路において $R_L = R_{dn}$ であり、回路保護装置の絶縁温度とは異なるものである。この導電高分子組成物は、好ましくはせいぜい約180℃、より好ましくはせいぜい約130℃、最も好ましくはせいぜい約100℃の切り替え温度を有するものである。

【0072】この平衡“絶縁温度”は因子の数に比例するものであり、この因子とは、回路の操作電圧、およびこの装置が異なる条件下における熱損失により消失する電力である。この装置により消失することが可能な電力は、この装置を囲んでいる媒体の熱伝導性、この装置の表面および媒体の運動、およびこの装置を囲む媒体の温度に依存するものである。

【0073】本発明の回路保護装置は一般に、回路に、他の直列抵抗などを用いることなしに、この装置もしくは保護されるべきシステムに電力源を直接結合することにより、結合するものである。第7図は、このような回路における装置にかかる電圧に関する、回路保護装置を流れる電流を示したグラフである。第6図は、温度に関する装置の抵抗を表したグラフである。第7図に示したように、この保護装置が正常に作動しているときは、電力源電圧のほとんどが、この保護装置に適用されており、ほんの少しの電圧 $V_n$ のみがこの回路保護装置に存在するものである。この回路保護装置の温度は、比較的低い温度 $T_n$ である。もし、何らかの理由によりこの保護装置が短絡すると、回路保護装置の電圧が上がり、このことにより、この回路保護装置で消失した電力の量が上昇し、また、この装置の温度も上昇するものである。切り替え電圧 $V_s$ （切り替え温度 $T_s$ ）に達すると、この回路保護装置の抵抗は、急速に上昇する。この回路保護装置の電圧が $V_{trip}$ （本質的には全電力源電圧）に達すると、この回路保護装置は、絶縁温度 $T_{trip}$ において、高抵抗状態となる。 $T_{trip}$ の値は、源電圧に依存するものであり、また、この回路保護装置の熱が、熱接触により、媒体へ消失させることが出来るような速度に依存するものである。

【0074】このことから、回路内の絶縁温度は印加電圧に依存するであろうことがわかる。この印加電圧とは、この回路保護装置が耐えることのできるものであ

23

る。絶縁温度は特別な電圧に対して定義される必要があり、ここでいう絶縁温度は、印加電圧が5ボルトのときに計測されるものである。しかしながら、特別な場合には、印加電圧はかなり変化することもわかり、他の回路構成要素へのダメージを避けるため、絶縁温度を制限することが望まれるものである。

【0075】一般に、多くの適用において、絶縁平衡温度は、100℃より低くする必要があり、好ましくはせいぜい約80℃、最も好ましくはせいぜい約60℃であるべきである。

#### 【0076】C. 物理的性質

【0077】本発明による電気装置は典型的には、導電性PTC高分子体と電気的に接触し、分離した2つの電極を含むものである。本発明においては、PTC高分子体の形状は、特に限定されるものではなく、フィルム状、柱状、帯状、もしくは不規則な固体状であってもよい。また、電極の形状、材料、もしくは配置も、特に限定されるものではなく、フォイル状、メッシュ状、板状、穴部を有する板状もしくはフォイル状、柱状、ワイヤ状、ケーブル状、などであってもよく、米国特許第4352083号に記載された形状であってもよい。好ましくは、この電気装置は、フィルム状もしくはシート状のPTC材料からなり、その両側に、金属フォイル電極が設けられ、丸状もしくは四角状であるものである。この電気装置は、典型的には、他の従来のエレメント、たとえば酸素障害層、耐水性容器などを含有するものである。本発明においては、一層型PTC高分子層を採用しているが、米国特許第4907340号に記載されているような、異なる固有抵抗、もしくは異なる架橋温度を有する多層型PTC高分子層であってもよい。

【0078】電極のタイプは特に重要ではなく、PTC高分子材料に結合することのできるものであればよく、従来の電極から選択されるものである。導電金属電極が、好ましくは用いられ、好ましくは、銅、錫被覆もしくは錫鍍金銅、もしくは微粗面を有するニッケルフォイル電極であるが、これらは米国特許第4689475号に記載されているものであり、微粗面は、ローリング、機械的粗面仕上げ、化学的粗面仕上げによりつくられるものである。特に、米国特許第4800253号および第4689475号に記載されているような、銅もしくはニッケル層の無電解鍍金により形成された粗面電極フォイルが、好ましくは用いられる。

【0079】また、電極の厚さも重要なものではなく、フォイル電極が用いられる場合には、各電極は典型的には約20から100μ、好ましくは約30から70μの厚さである。

【0080】本発明に用いられる高分子は、一般には、結晶性高分子である。高結晶性高分子は、高破壊電圧を与える傾向にある。しかしながら、この組成物と電極との接触抵抗は、時には抵抗と破壊電圧間の所望な平衡を

24

考慮して、低い結晶性を有する高分子が用いられるほど、重要なものである。また、本組成物を使用した保護回路装置は、一般に小さな容器におさめされている場合において用いられるものである。したがって、この装置が絶縁状態となったとき、もし切り替えられた装置の温度がこの高分子の融点にほぼ等しい場合には、その付近の装置もしくはプラスチック容器にダメージを与えることになる。それゆえに、保護回路装置の最大絶縁温度が、約100℃を越えないことが非常に重要であり、このことはまた、高分子の選択においても、重要な判断基準となるものである。

【0081】このような装置は、一般的には室温で、せいぜい約1000mΩ、好ましくはせいぜい約500mΩの抵抗を有するものであり、また、通常、せいぜい約100Ω-cm、好ましくはせいぜい約50Ω-cmの体積抵抗を有するPTC導電高分子組成物が使用されるものである。本発明の回路保護装置は、好ましくは、PTC導電組成物と、物理的および電気的な接触があり、化学結合するものもある、2つの電極からなるものである。

【0082】この電極とPTC組成物とは、好ましくは第1図に示されているように、電流がPTC組成物を流れ、この装置の直径がd、通路長がtであるとき、 $d/t$ が少なくとも約2、好ましくは少なくとも約10、特に好ましくは約20であるように、配されたものである。この装置の厚さ（即ち、PTC高分子層、電極、酸素障害、および容器を含有する）は、好ましくは薄いものがよく、0.020から3.0mm、好ましくは0.03から1.0mmであるのが良い。この装置の相当径は、3から80mmの範囲、好ましくは5から50mmであるのが良い。ここで、“相当径”とは、電流が流れるエリアと同じエリアを有する円の直径を示すものであり、このエリアはどのような形状であってもよいが、一般的には、装置を製造するのに容易な形、すなわち円もしくは長四角形である。一般には、一定の厚さを有する平面状のPTCエレメントの両面に、平面電極を各々設けることが好ましい。しかしながら、寸法および電気的な必要性に応じて、他のアレンジを行なうことは可能である。たとえば、2つより多い電極、1つより多いPTCエレメント、楔型のPTCエレメント、もしくは一定の厚さを有する湾曲した薄層からなるPTCエレメントを介在させた湾曲した薄層電極などが挙げられる。このようなアレンジにおける、 $d/t$ 比の計算方法は、当業者には自明なものである。

【0083】本発明の組成物は、熔融成形、たとえば押し出し成形や鋳型成形を含有する課程により形成されるのが好ましい。

【0084】PTCエレメントは、一般的に均一な成分からなるものであるが、たとえば異なった抵抗率、及び/もしくは、異なった切り替え温度を有する、2層以上

の層から形成されても良いものである。電極は、PTCエレメントに直接接触していても良く、もしくは、一つ以上の電極が他の導電材料、たとえば、相対的に一定な抵抗率を有する導電高分子の層を介して、電氣的に接触していても良いものである。

【0085】回路保護装置は、回路が障害状態にあるとき、回路を流れる電流を連続して制限するために、絶縁となった後、電力源の電圧に耐えられるものであるべきである。近年の電気装置、たとえばコードレス電気ドリルやオートモビルは、しばしば高容量バッテリー、たとえば20Vより大きい、時には25Vまでの高容量バッテリーにより駆動するものである。

【0086】この装置の厚さは一般に非常に薄い、非常に高い電圧ストレスに耐えられるものでなければならない。たとえば、PTC組成物の厚さが0.25mmで供給電力電圧が25Vであるとき、そのPTC組成物の電圧ストレスは、100V/mmである。広範囲に使用されている従来のPTC組成物は、せいぜい約80V/mmまでの電圧ストレスにのみ、耐えられるものであり、これはすなわち、たった約80V/mmの絶縁強度を有するに過ぎないものである。安全のために、本発明による回路保護装置は、絶縁温度における標準電圧増加量を測定すると、少なくとも約200V/mm、好ましくは少なくとも約400V/mm、最も好ましくは少なくとも約600V/mmの絶縁強度を有するものである。この絶縁強度は、約600から800V/mmであるのが好ましい。

【0087】上記の回路においては、回路保護装置のパラメータは、他の回路エレメント、装置周囲の媒体、および、この装置から媒体へと熱が失われる速度に関連して、定められるものである。しかしながら、回路保護装置のパラメータは、標準回路および標準熱環境におかれたときに使用される方法により、決定されるものである。したがって、本発明は切り替え温度 $T_s$ を有するPTC組成物と、電力源に接続可能な少なくとも2つの電極とからなるものであり、接続されると電流が前記PTC組成物に流れるものである。前記装置は、せいぜい50Vの電圧を有する電力源に直列に繋がっている装置からなるテスト回路のようなものであり、また、前記装置は、静止空気内にあるものである。静止空気が25℃であるとき、装置が $I^2R$ 加熱により熱を発する速度と、熱が装置から失われる速度との間の平衡が不安定になるものであるが、この装置は、安定な操作状態において、以下のようなものを有するものである。

【0088】(A) 電流が、前記PTC組成物を流れ、相当径が $d$ で平均通行の長さが $t$ であるとき、 $d/t$ が少なくとも2である領域まで流れる。

【0089】(B) 前記装置が1オームより少ない抵抗 $R_{dn}$ を有し、前記PTC組成物が $10\Omega\text{-cm}$ より少ない抵抗率を有しているとき、その装置の温度は、温度

$T_{dn}$ である。

【0090】(C) 空気が、25℃より低い温度 $T_n$ である。

【0091】(D) 装置が $I^2R$ 加熱により熱を発する速度と、熱が装置から失われる速度との間は、安定平衡である。

【0092】本発明による典型的な回路を第3図に示す。ここで、本発明による回路保護装置3は、直列に、負荷4および電力源5に、接続するものである。本発明による第2の回路を、第4図に示す。ここで、回路保護装置3および負荷4を含有する回路の電力源は、変圧器6により提供されるものである。本発明によるさらなる回路を、第5図に示す。この回路においては、この電気装置の電流制限機能は熱感応機能と組み合わせられているものであるが、ここにおいて、電気装置3は、負荷4と、熱的に接触しているものである。

【0093】本発明を、主にひとつのPTC回路保護装置を含有する回路を参照して説明するが、本発明は、これに限られるものではなく、異なった障害状態により絶縁されることのできる2つ以上の装置を含有する回路でもよく、この回路保護装置は、直列または並列につないだ、所望の保護効果を供給する2つ以上の電気装置を含有するのに使用されてもよいものである。

【0094】第3図に示されるように、本発明のPTC電気装置は、一般に、負荷 $RL$ と電力源に直列に繋がれているものであり（保護されるべき装置）、この直列の回路においては、電流制限抵抗はないものである。この配列によれば、通常の条件下、PTC装置の電圧 $V_{PTC}$ は、以下のように表されるものである。

$$V_{PTC} = V_{PS} R_{PTC} / (R_{PTC} + R_L)$$

【0096】ここで、 $V_{PS}$ は電力源電圧である。通常の操作において、絶縁前には、 $R_{PTC}$ は $R_L$ よりも小さいものであり、電力源電圧 $V_{PS}$ のほとんどすべては、負荷に印加するものである。

【0097】もし、負荷が短絡障害状態にあるならば、電力源電圧 $V_{PS}$ は、直接PTC装置に適用されるものである。このPTC装置は、その後、低抵抗状態にあるので、高注入電流が装置に流れ、これが内部オーム加熱を引き起こすものである。PTC装置の温度が切り替え温度 $T_s$ に達すると、第6図に示したように、装置の抵抗は急速に上がり、その結果、直流回路を流れる電流は、小さな値へと減少するものである。しかしながら、この時、PTC装置の抵抗は、負荷の抵抗よりも一段と大きく、電力源電圧を吸収する抵抗はないので、実質的に、全ての電力源電圧が、PTCエレメントに印加されることになる。連続して操作するためには、PTCエレメントの破壊電圧は、電力源電圧よりも大きくなければならないものである。言い換えれば、この回路を通る電流は、再度上昇するものである。

【0098】このように、通常のPTC装置の低破壊電



圧では、その適用が限られ、電力源電圧が低いものにし、適用できないものである。一方、本発明による装置は、非常に高い破壊電圧を有するため、非常に高い電力源電圧を必要とするものにも適用可能である。

【0099】本発明のいくつかの典型的な適用を以下に述べる。

【0100】携帯用パーソナルコンピュータは、近年、進化してきており、印刷機能を有したり、一度のバッテリー充電で長期間操作できるものである。このため、このようなコンピュータには、大きな電力容量のバッテリーが装備されていなければならない、たとえば、大量の電流を供給すべく、38Vの全電圧、および750ミリオーム程の非常に小さな内部抵抗を有する、15Ni-Cd単電池のようなものである。このようなコンピュータのディスクドライブもしくはプリンタモータは、通常、約10オームの抵抗を有し、短絡障害にあるならば、約50アンペアの電流がこの障害回路を流れたとき、オーバーヒートするなどして、このコンピュータが破壊されてしまう恐れがあるものである。しかしながら、このような危険は、本発明による回路保護装置を、バッテリーに直列につないで使用することにより、防ぐことができるものである。好ましくは、この回路保護装置は、400ミクロンの厚さで、各側は10mmの大きさで、50ミリオームの正規抵抗を有すると良いものである。このような装置は、コンピュータに重大な障害が起ることを防止するため、約0.1アンペアに、電流を制限できるものである。通常の回路保護装置は、低い破壊電圧しか有さないため、このように高電流/高い電圧は、適用できないものである。

【0101】もうひとつの例としては、本発明による回路保護装置は、コードレス電気ドライバなど、扱いやすいようにコンパクトで軽量なもののモータを保護するために使用されるものである。このようなものに対しては、通常、高容量バッテリーが必要とされ、たとえば、30Vの全出力電圧を有する、10リチウム単電池などが必要とされるものである。短絡に対してモータを保護するために、本発明による回路保護装置は、バッテリーと直列に繋ぐことが可能なものである。

【0102】本発明を、実施例を挙げて、より具体的に説明する。ただし、本発明はここで挙げられた実施例に限定されるものではない。特記しないかぎり、以下の実施例に記載した”部”、”パーセント”および”比率”は、重量部、重量パーセント、および重量比率である。

【0103】(実施例 1) 表2に示した成分を、150℃で、10分間、バンブリミキサー(Banbury mixer)で混合し、ロールに圧延した。この混合物のシートを混粒機にかけ、熔融押出して、約0.2mmの厚さの薄いフィルムシートとした。このシートは、2枚の、0.05mmの厚さの電着されたニッケルフォイルに挟まれた。なお、このPTC高分子と接触する面

のニッケルフォイルは、直径が約5ミクロンのマイクロコブ状態めっきからなる表面を有しているものである。ここで得られたサンドイッチ状の積層物を、50kg/cm<sup>2</sup>の圧力下、180℃の温度で30分間圧縮すると、0.10mmの厚さからなる薄層PTC組成物のシートが形成された。なお、このシートは、同圧力下、室温まで冷却された。熱処理を施した後、この薄層PTC組成物のシートは、8Mradで電子線照射することにより、架橋された。

【0104】薄層PTC組成物のシートから10mm×10mmの4角片を切り取り、ニッケルフォイルリード導線を、各電極に取付けた。この、表2に記載された成分からなるPTC装置の物理的特性は、表2に示されているものである。本実施例に使用された高分子は、エチレンおよびメタクリル酸およびその亜鉛塩からなるコポリマーであり、約25%の結晶化度および約98℃の融点を有する、ハイミラン(Hi-Milan)1650(デュボン三井ポリケミカル社製)であった。各実施例に使用された酸化防止剤は、4、4'-チオビス-6-ターシャリーブチル-3-メチルフェノール(サントノックスR(Santonnex R))である。実施例におけるPTC高分子層は、約60%のゲル化で、架橋された。

【0105】使用された各カーボンブラックの量は、表に示したように、最適なPTC作用および破壊電圧を提供するのに最も適当な量である。

【0106】このようにして得られたサンプルは、各々、以下の方法によりテストされた。各装置のAC破壊電圧は、自動変圧器を用いて、破壊電圧が試験片のイグニションもしくは燃焼により提示されるまで、室温で60V/minの一定速度において電圧を増加させることにより、測定された。また、装置の抵抗は、室温でホイートストーンブリッジを用いることにより、測定された。絶縁電流は、室温で静止空気の下で、一定DC電圧ジェネレータを用いて、50mVずつ電圧を上げて2分間、その電圧を保持させることにより測定された。この絶縁電流は、電圧と電流との関係曲線から測定されたものである。また、絶縁温度は、絶縁状態において、5Vの電圧がこの装置にかけられたときの、この装置の電極表面における熱電対により、測定された。

【0107】アサヒFTカーボンブラックを含有する組成物では、100mΩより小さい抵抗を与えることが不可能なものであった。これに対して、ME010およびME011を含有するPTC層は、優れた破壊電圧と低抵抗を示した。他の、デンカアセチレンブラックやバルカンXC-72などのカーボンブラックは、ME010およびME011の場合と比較して、破壊電圧に関しては劣るものであった。

【0108】

表2

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ハイミラン1650 (Hi-Milan 1650)	100	100	100	100	100
バルカン XC-72 (Vulcan XC-72)	43				
デンカアセチレンブラック (DENKA acetylene black)		51			
アサヒサーマル (FT) (ASAHI Thermal)			120		
ME 010				80	
ME 011					78
酸化防止剤	2	2	2	2	2

表2 (続き)

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
電気抵抗 (mΩ)	50	50	100	50	50
体積抵抗率 (Ω-cm)	5	5	10	5	5
破壊電圧 (V)	9	15	40	45	47
絶縁温度 (°C) <sup>1)</sup>	87	85	83	80	80
絶縁電流 (アンペア)	3.1	3.2	2.9	3.2	3.2

1) 5Vで測定

【0109】(実施例2)表3に示される成分が、混合されて、実施例1と同様の方法にてPTC装置が形成された。これらの実施例のテスト結果を表3に示す。ケ  
30 トジェンブラックを含有するPTC組成物は、非常に低い抵抗を示し、また、非常に低い破壊電圧も提示するものであった。一方、DIAブラックHの場合には、抵抗および破壊電圧の双方とも、中間値を示し、適当なものではなかった。本実施例に使用された高分子は、エチレンとビニル酢酸のコポリマーであり、少量のエポキシ基が、高分子鎖に結合するものである(ボンドファスト7

表3

成分	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ボンドファスト7B (Bondfast 7B)	100	100	100	100	100
ケトジェンブラックEC (Ketjenblack EC)	40				
ダイアブラック H (DIA black H)		56			
リーガル SRF-S (Regal SRF-S)			100		
ME 010				84	

B、住友化学株式会社製)。この高分子の結晶化度は、この約20%であり、電気装置におけるPTC層は、約60%架橋していた。実施例1で使用されたものと同様の酸化防止剤が、使用された。各装置の絶縁温度は、約70°Cであった。

【0110】この高分子を含有する組成物は、非常に低い抵抗と、比較的低い絶縁温度を含有するものであり、このものは、隣接熱感応成分に対して、熱によるダメージを与えることを防御するものである。

【0111】

31  
ME 01132  
80

電気抵抗 (mΩ)	40	55	80	50	50
体積抵抗率 (Ω-cm)	4	5.5	8	5	5
破壊電圧 (V)	8	23	48	43	46
絶縁温度 (℃) <sup>1)</sup>	89	86	80	82	83
絶縁電流 (アンペア)	3.3	3.1	3.0	3.2	3.3

## 1) 5Vで測定

【0112】(実施例 3) 表4に示した成分が混合され、PTC装置が、実施例1と同様の方法にて形成された。本実施例に使用された高分子は、高密度ポリエチレン (HIZEX 2200J、三井油化工業株式会社製) であり、120℃の融点を有する高結晶高分子 (90%) である。また、ここで使用された酸化防止剤は、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (Irganox 1010) である。各サンプルにおけるPTC層は、約60%、架橋していた。

【0113】表4に示すテスト結果は、実施例1および2と比較すると、より高い破壊電圧を示し、これはこの高分子の結晶化度によるものである。しかしながら、こ\*

表4

成分	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
ハイゼックス 2200J (Hizex 2200)	100	100	100	100	100
バルカンXC-72 38 (Vulcan XC-72)					
バルカン 9 (Vulcan 9)		45			
セバカーブ MT (Sevacarb MT)			130		
ME 010				75	
ME 011					73
電気抵抗 (mΩ)	45	55	200	50	50
体積抵抗率 (Ω-cm)	4.5	5.5	20	5	5
破壊電圧 (V)	65	90	150	130	130
絶縁温度 (℃) <sup>1)</sup>	120	121	118	118	118
絶縁電流 (アンペア)	3.7	3.6	3.0	3.7	3.6

## 1) 5Vで測定

【0116】以上、実施例とともに本発明を詳細に説明してきたが、本発明の範囲をこえない種々の変形が、すべて本発明に含有されることは、当業者にとって明白に理解できるものであろう。

10\*のPTC組成物は、電気装置において、隣接する熱感応成分にダメージを与える可能性のある、比較的高い絶縁温度を有するものである。高結晶化度高分子がPTC組成物に使用される場合には、ME010およびME011は、他のカーボンブラックよりも高い破壊電圧をあたえることがわかる。

【0114】これらの結果は、広範囲の結晶性高分子とともに特別なカーボンブラックを含有する、本発明によるPTC組成物が、過剰電流に対する回路保護装置に使用された場合、通常のPTC組成物よりも高い電圧ストレスに耐え、より高い破壊電圧を有するものである。

(以下余白)

【0115】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電気装置を示す概略斜視図である。

50 【図2】複数の電極層を有する本発明による電気装置を

33

示す概略正面図である。

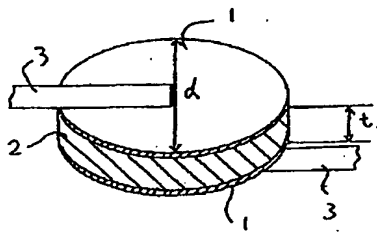
【図3】本発明による電気装置を含む回路を示す回路図である。

【図4】本発明による電気装置を含む回路を示す回路図である。

【図5】本発明による電気装置を含む回路を示す回路図である。

【図6】本発明による組成物のPTC特性、本発明の電気装置の抗温度特性を示すグラフである。

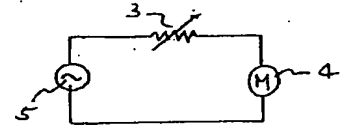
【図1】



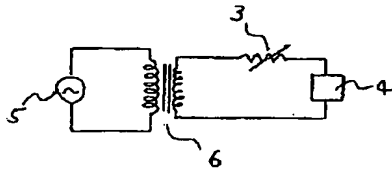
【図2】



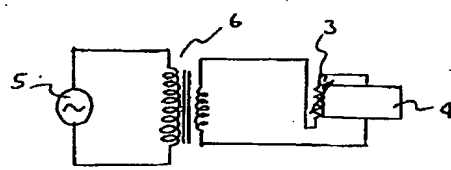
【図3】



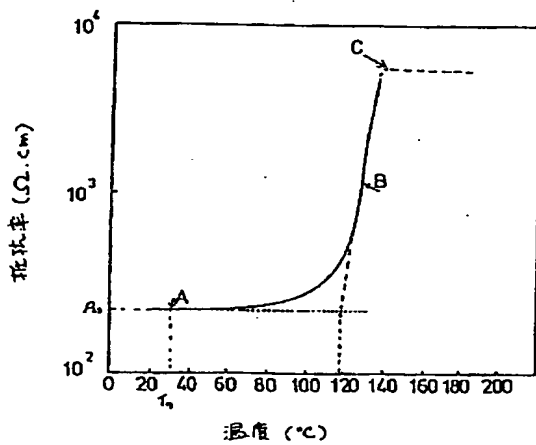
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

